

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-106310

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

C23F 4/00

// C23F 1/00

(21)Application number : 05-265661

(71)Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD

(22)Date of filing : 29.09.1993

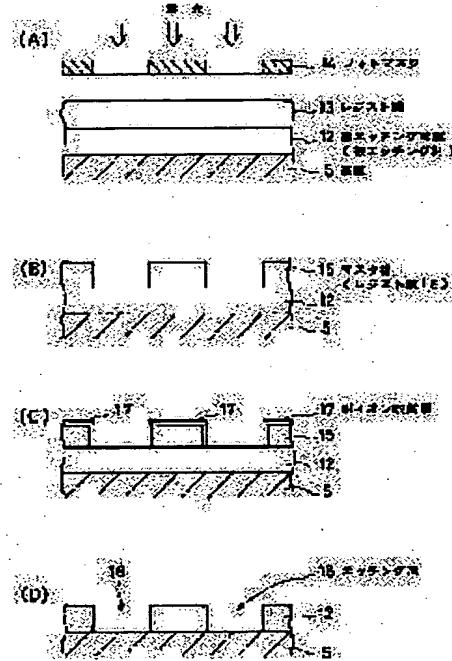
(72)Inventor : YOSHIMIZU HISANORI

## (54) DRY ETCHING METHOD

### (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the number of processes and enable increasing selection ratio.

CONSTITUTION: In a dry etching method wherein fine working is performed by dry-etching the material 12 to be etched by using photosensitive resin as mask material 15, a resistance-to-ion modification layer 17 high in ion bombardment resistance is formed on the surface of mask material while dry etching is performed by using, e.g. nitride like SiN as electrode material. Thereby the pretreatment like silylating treatment which has been necessary in the conventional art can be made unnecessary.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 106310

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 21 日

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 21/3065

C23F 4/00

A 8417-4K

// C23F 1/00

101 8417-4K

H01L 21/302

H

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平 5 - 265661

(71) 出願人 000004329

日本ピクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12  
番地

(72) 発明者 吉水 久典

神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 12  
番地 日本ピクター株式会社内

(74) 代理人 弁理士 浅井 章弘

(22) 出願日

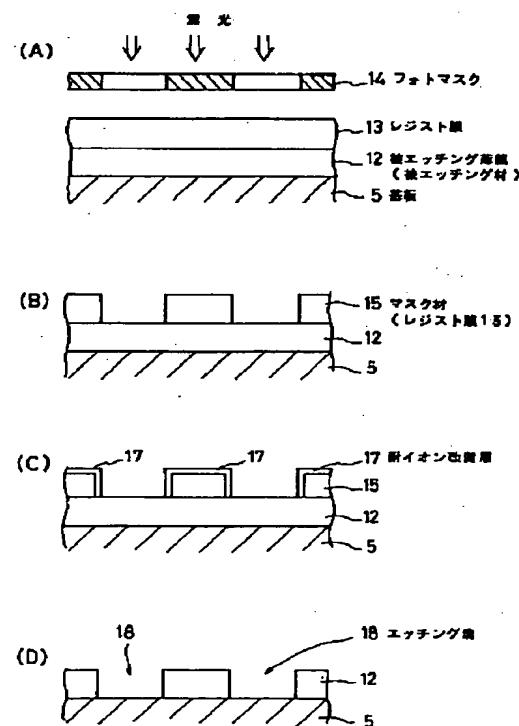
平成 5 年 (1993) 9 月 29 日

(54) 【発明の名称】 ドライエッティング方法

(57) 【要約】

【目的】 工程数を減少させて、選択比も向上させることができるドライエッティング方法を提供する。

【構成】 光感光性樹脂をマスク材 15 として被エッチング材 12 をドライエッティングして微細加工を行なうドライエッティング方法において、例えば電極材に SiN 等の窒化物を用いることによりドライエッティングを行いつつマスク材の表面に耐イオン衝撃性の高い耐イオン改質層 17 を形成する。これにより、従来方法において必要とされたシリル化処理等の前処理を不要にすることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パターン形成されたレジスト膜等の光感光性樹脂をマスク材として被エッチング材をドライエッチングして微細加工を行なうドライエッチング方法において、前記マスク材の表面に耐イオン改質層を形成しつつ前記被エッチング材をドライエッチングすることにより微細加工を行なうように構成したことを特徴とするドライエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体製造装置等において用いられるドライエッチング方法に係り、特に工程数を減少させると共に選択比も向上させることができるドライエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、半導体の製造工程において、ホトリソグラフィ技術により形成されたレジストパターンを用いた垂直性の高い、すなわち異方性の高いドライエッチング方法には、化学的エッチングと物理的エッチングを併用したリアクティブイオンエッチング(RIE)法が用いられている。そして、金属薄膜、半導体薄膜、金属シリサイド薄膜、絶縁物薄膜等の薄膜パターンの形成に関しては、例えばノボラック系のレジスト膜をマスク材にして上記各薄膜のRIE処理がなされていた。

【0003】 このRIE法の特徴である高い異方性特性を更に向上させるためにはRF(高周波電力)パワーを上げることが有効な手段であるが、RFパワーを上げると、イオンのスパッタリング効果によりマスク材のレジストが大きな膜減りを生じてしまい、被エッチング薄膜とレジストとのエッチング比である選択比を十分に大きくとることができなくなつて微細加工の精度に制限が生じてしまう。

【0004】 特に、近年においては高集積化及び高微細化が進み、サブミクロンパターンを形成する際にはレジスト膜を薄く形成する必要があるため、薄いレジスト膜厚の部分的な相違やエッチング条件のバラツキ等により、エッチング中にレジスト膜が消失したりしてパターンの転写が不完全なものとなる場合もある。

【0005】 このようなRIE法の微細加工の問題点に対して選択比を向上させて異方性を高めたエッチング方法の開発が研究されている。このようなエッチングの課題に対して従来では特開平4-184916号公報に見られるようにパターニング形成されたレジスト膜にシリル化処理等を行なうことによりレジスト膜表面に化学反応層を設け、更にこれにプラズマ処理を施すことにより[Si-N]結合を有する特定の表面改質層とし、選択比と異方性を向上する試みがなされている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上述した方法には次のような問題点があった。まず第1に、レジ

スト膜のシリル化処理とプラズマ処理とを別々に行なうことから全体としての工程数が増加してしまい、コスト高を招来するという問題点があった。

【0007】 第2に、このシリル化処理は不安定要因を含んでいることから処理の均一性が劣るのみならず、環境の汚染の原因になるという問題点もあった。

【0008】 第3に、シリル化処理により改質層を形成してもこれは耐イオン衝撃性が十分ではなく、十分な選択比を得られないという問題点もあった。

10 【0009】 本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものであり、その目的は工程数を減少させると共に選択比も向上させることができるドライエッチング方法を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記問題点を解決するために、パターン形成されたレジスト膜等の光感光性樹脂をマスク材として被エッチング材をドライエッチングして微細加工を行なうドライエッチング方法において、前記マスク材の表面に耐イオン改質層を形成しつつ前記被エッチング材をドライエッチングすることにより微細加工を行なうように構成したものである。

## 【0011】

【作用】 本発明は、以上のように構成したので、ドライエッチングを行なう際に、例えば電極材としてSiN等の窒化物を用いたり、或いは電極材としてSi等のエッチングが容易なものを用いると共にN<sub>2</sub>ガスを供給することによりドライエッチング中にレジスト膜のマスク材の表面に[C-N]結合からなる耐イオン改質層が形成される。この改質層は、膜質が緻密なことから耐イオン衝撃性が向上し、その結果、選択比と異方性を向上させることができると可能となる。

20 【0012】 また、処理工程も簡略化できるのみならず、環境を汚染することもない。一般的に、エッチング時の反応ガスとしてCH<sub>4</sub>, 等のフロン系のガスを用いた場合には、レジスト膜表面にはF(フッ素)原子等で終端されたCF<sub>x</sub>等からなる改質層が形成される。しかしながら、この膜は上述のようにF原子等で終端されているだけなので、エッチング中においてイオンの衝撃を受けると直ちに分解してしまう。そこで、この改質層を

30 細密に成形するために、電極材の材質を選択することや第2のガスを添加することにより上述のような耐イオン改質層を形成することができる。

【0013】 このような耐イオン改質層を形成する第1の方法は、電極材としてSiN等の窒化物を用いることである。これにより緻密で耐イオン衝撃性の高い改質膜を形成することが可能となる。この理由は、エッチング中にこれらの電極材も同時にイオン衝撃を受けるのでNラジカルやCNラジカル等が発生してこれがレジスト膜のマスク材表面のC(炭素)原子と結合し、[C-N]結合からなる耐イオン改質層が形成されるからである。

【0014】第2の方法は、電極材として例えばSi等のエッチングされやすい材料を用い、エッチング中に反応ガスの他に第2のガスとしてN<sub>2</sub>ガスを添加する。これにより、上述と同じようにレジスト膜の表面に[C-N]結合からなる改質層を形成することが可能となる。

【0015】このような[C-N]結合を有する改質層は、[-C-N=]のようにN原子が2本の結合手を有するので膜が網目状に形成されることになる。そのために非常に緻密な膜質となり、耐イオン性に優れているのに加え、その改質膜を形成するための材料がプラズマ雰囲気からエッチング中において常に供給するためにレジスト膜の膜減りが少なくて選択性も大きくなり、結果的に異方性の高いエッチングが可能となる。

【0016】上記した[C-N]結合を有する改質層の材料の供給は、上述のように被エッチング材と同時にプラズマに曝される電極材や添加ガス等により行なわれる。この電極材としてはSiN材等の窒化物が良く、純度99%以上が好ましい。また、電極材にSiを用いる場合には、純度は99%以上が好ましく、この時、添加ガスとしてN<sub>2</sub>ガス（純度99.9%以上が好ましい）を用いる。

#### 【0017】

【実施例】以下に本発明のドライエッチング方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明のドライエッチング方法の一例を説明するための工程図、図2は本発明方法を実施するための反応性イオンエッチング装置の一例を示す概略構成図、図3は耐イオン改質層の赤外線（IR）吸収スペクトルを示すグラフ、図4はエッチング中のプラズマ分光スペクトルを示すグラフである。

【0018】まず、図2に基づいて反応性イオンエッチング装置の概略構成について説明する。この装置は、例えばステンレススチール等よりなる円筒状の処理容器1を有しており、この中の底部に例えば13.56MHzの高周波電源3に接続されたカソード電極4が設けられている。このカソード電極4はシールド2と絶縁がとられている。このカソード電極4の形状は、基板形状に対応させて例えば円形に形成され、この上面に被処理体としての基板5が載置保持される。このカソード電極4の材料としてはSiN等の窒化物或いはSi等のエッチングされやすいものを用いる。基板5としては、シリコン（Si）基板、ガラス基板、セラミックス基板等を用いることができる。このカソード電極4には、プラズマ処理時において加熱された電極を冷却するための水冷機構6が設けられている。

【0019】また、上記カソード電極4に対向させて、処理容器1内の上部には、反応ガス供給ヘッドを兼ねた円板状のアノード電極7が設けられており、このアノード電極7は接地されると共に反応ガス供給系10に接続され、電極の下面全体に設けたガス噴射孔8から反応ガ

スを容器内へ供給するようになっている。尚、このアノード電極7には必要に応じて第2のガスを供給するための第2のガス供給系11が接続されている。

【0020】ここで上記各電極4、7の大きさは基板5の面積以上の大きさに設定し、好ましくは2倍以上の大きさに設定する。また、処理容器1の側部には、図示しない真空ポンプに接続された真空排気系16が接続されている。

【0021】次に、以上のような装置を用いて行なわれる本発明のドライエッチング方法について説明する。まず、エッチングに先立って、図1（A）に示すように、Siガラス、セラミックス等よりなる基板5上に、金属薄膜、半導体薄膜、金属シリサイド薄膜、絶縁物薄膜等の被エッチング材としての被エッチング薄膜12を形成しており、この薄膜12の上面に、例えばノボラック系ポジレジスト（OPPR-800、商品名）等よりなるフォトレジスト膜13を例えばスピンドルコート法により形成する。そして、このレジスト膜を熱硬化させた後、フォトリソグラフ工程によりフォトマスク14を用いて露光してパターニングすることにより、レジスト膜から図1（B）に示すようなマスク材15を形成する。

【0022】このようにしてパターニングされたマスク材15を形成したならば、図1に示したエッチング装置を用いてエッチング処理を行なう。この時のエッチング条件は、反応（エッチング）ガスとしてはCH<sub>4</sub>ガスを用い、ガス流量及びガス圧力はそれぞれ30SCCM及び20mm Torrに設定する。基板5とアノード電極7との基板間距離は50mmに設定し、高周波電源3の周波数及びパワー密度はそれぞれ13.56MHz及び3.5W/cm<sup>2</sup>に設定される。このパワー密度は従来の2倍以上の値である。上記した条件によりエッチングを行なうことにより図1（C）に示すようにエッチングの進行と共にレジスト膜よりなるマスク材15の全表面に[C-N]結合を含む耐イオン改質層17が徐々に形成されることになる。

【0023】この耐イオン改質層17は、膜質が緻密なことから耐イオン衝撃性に特に優れており、従って膜減りが少なくなつて選択性が大きくなる。しかも、この改質層17を形成する材料はプラズマ雰囲気中から常に供給されるために、一層その膜減りは少なくなる。この結果、被エッチング薄膜に対しては高い異方性のエッチング処理を施すことが可能となる。尚、カソード電極4の材料としてSi材を用いた場合には、反応ガスに加えて第2のガスとしてN<sub>2</sub>ガスを添加する。この場合、N<sub>2</sub>ガスの流量はCH<sub>4</sub>ガスの流量に対して流量比で1.0～3.0%程度の範囲内に設定する。

【0024】このようにして図1（D）に示すように被エッチング薄膜12にエッチング溝18を形成したならば、レジスト膜よりなるマスク材15を例えばアセトン等の有機溶媒により溶かして除去し、所望のエッチング

パターンを得る。上記した図1(C)における耐イオン改質層17の同定は、レジスト膜よりなるマスク材15の赤外線吸収スペクトルをとることにより行なうことができる。図3はこの時の赤外線吸収スペクトルを示し、ピークポイントA1は[C-F]結合の存在を示し、ピークポイントA2は[C-N=]結合の存在を示している。また、耐イオン改質層生成の確認方法としては、エッティング処理中のプラズマ分光スペクトルからも行なうことができる。図4はこのエッティング中の分光スペクトルを示し、スペクトルB1は[C-N]の標準スペクトルであり、スペクトルB2のピークP1は[C-N]結合の存在を示すものである。

【0025】上述のように本発明方法でエッティング処理を行なった結果を従来方法の場合と比較すると、被エッティング薄膜としてSiO<sub>2</sub>膜をエッティングした場合には、選択比は従来方法の時には3.0であったが本発明方法の時には7.0となり、TiO<sub>2</sub>膜をエッティングした場合には、選択比は従来方法の時には1以下であったが本発明方法の時には2.6となり、共に従来方法の場合と比較して2倍以上となって良好な結果を得ることができた。

【0026】ドライエッティング時の工程数に関しては、従来方法の場合にはバーニング工程、シリル化処理工程、N<sub>2</sub>によるレジスト表面処理工程、O<sub>2</sub>によるレジストのエッティング及びドライエッティング工程を順次行なわなければならなかつたが、本発明方法の場合には、バーニング工程とドライエッティング工程のみを行なえば良く、従来方法と比較して前処理をなくして大幅に工程数を削減することができ、製品コストを抑制することができた。

【0027】また、従来方法において必要とされたシリル化処理工程をなくすことができるので、環境を汚染することも抑制することができ、クリーンな処理を行なうことができる。尚、上記実施例にあっては、基板載置台

2側に高周波電源3を接続したが、これに限定されず上部電極側に高周波電源3を接続してアノードとカソードを上下逆に設定してもよい。更には、反応ガスとしてCH<sub>4</sub>ガスを例にとって説明したが、これに限定されず、他のエッティングガスを用いてもよいのは勿論である。

#### 【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のエッティング方法によれば次のように優れた作用効果を発揮することができる。ドライエッティング中にマスク材の表面に耐イオン改質層を形成するようにしたので、エッティング用の前処理を不要にすることができるから、工程数を大幅に削減することができ、コストの削減を図ることができる。従来方法において必要とされたシリル化処理を不要にすることができるので、環境汚染を抑制することができる。また、耐イオン改質層の原料はエッティング処理中にも補給されるので耐イオン衝撃性が高くなり、選択比及び異方性を大幅に改良することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明のドライエッティング方法の一例を説明するための工程図である。

【図2】本発明方法を実施するための反応性イオンエッティング装置の一例を示す概略構成図である。

【図3】耐イオン改質層の赤外線吸収スペクトルを示すグラフである。

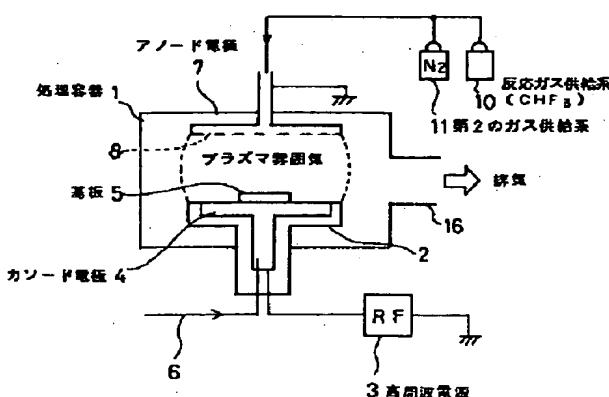
【図4】エッティング中のプラズマ分光スペクトルを示すグラフである。

#### 【符号の説明】

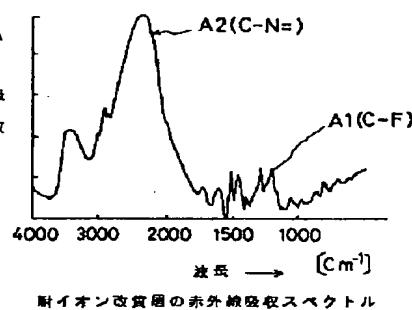
1…処理容器、2…シールド、3…高周波電源、4…カソード電極、5…基板、7…アノード電極、9…反応ガス、12…被エッティング薄膜(被エッティング材)、13…レジスト膜、14…フォトマスク、15…マスク材、17…耐イオン改質層、18…エッティング溝。

30

【図2】

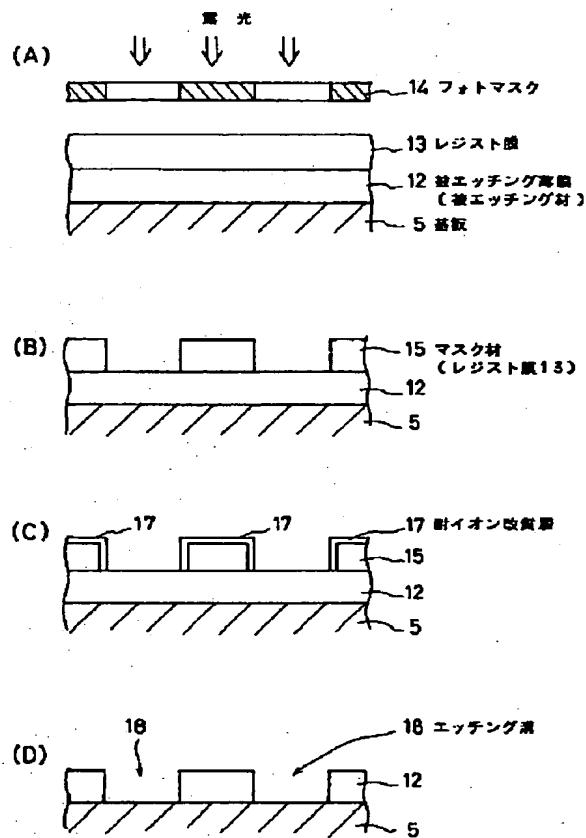


【図3】



耐イオン改質層の赤外線吸収スペクトル

【図 1】



【図 4】

